

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-290638

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/44	P	9059-5G		
	G	9059-5G		
C 0 8 K 3/22	K E C	7242-4J		
C 0 8 L 23/02	L C H	7107-4J		
25/00	L D S	9166-4J		

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-95526

(22)出願日 平成5年(1993)3月30日

(71)出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72)発明者 山本 康彰

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社パワーシステム研究所内

(72)発明者 反町 正美

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社パワーシステム研究所内

(74)代理人 弁理士 平田 忠雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 難燃性電気絶縁組成物、及びそれを用いた絶縁電線

(57)【要約】

【目的】 本発明は、焼却時のハロゲン系ガスの発生を防ぐと同時に、耐磨耗性、及び耐白化性の向上を図ることを目的とする。

【構成】 本発明の難燃性電気絶縁組成物は、ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性されたポリオレフィン、及びスチレンユニットを有するコポリマより成る混合物に、その合計量100重量部に對して金属水酸化物を30～150重量部混和して成り、本発明の絶縁電線は導体外周上の電気絶縁層をこの難燃性電気絶縁組成物より構成して成る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性されたポリオレフィン、及びスチレンユニットを有するコポリマより成る混合物に、その合計量100重量部に対して金属水酸化物を30～150重量部混和して成ることを特徴とする難燃性電気絶縁組成物。

【請求項2】 前記ポリオレフィンが、ポリプロピレンである請求項1の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項3】 前記不飽和カルボン酸若しくはその誘導体が、無水マレイン酸である請求項1の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項4】 前記金属酸化物が、ビニル基又はメタクリロキシ基を有するシランカップリング剤で表面処理されている構成の請求項1の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項5】 導体の外周に電気絶縁層が設けられた絶縁電線において、前記電気絶縁層が、ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性されたポリオレフィン、及びスチレンユニットを有するコポリマより成る混合物に、その合計量100重量部に対して金属水酸化物30～150重量部混和した樹脂組成物より成ることを特徴とする難燃性電気絶縁組成物を用いた絶縁電線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車用ワイヤーハーネス電線等の絶縁体に有用な難燃性電気絶縁組成物、及びそれを用いた絶縁電線に関し、特に、焼却時のハロゲン系ガスの発生を防ぐと共に、耐磨耗性、及び耐白化性を向上させた難燃性電気絶縁組成物、及びそれを用いた絶縁電線に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自動車の高性能、高機能化が急激に進められており、これによって車両で使用される電気・電子回路の量が増加している。このような傾向から現在、車両用のワイヤーハーネスの肥大化が問題になっており、その対策が要求されている。

【0003】そこで、この一環としてワイヤーハーネス電線の細径、薄肉化が進められており、現在ではポリ塩化ビニル絶縁電線の芯線径と絶縁厚の低減が図られるようになってきている。

【0004】一方、最近では地球環境の保全が世界的課題として注目を浴びるようになり、自動車を始めとする広範囲の分野で資源や加工品のリサイクル化、産業廃棄物処理が地球レベルで重大視されるようになってきた。このため、自動車用ワイヤーハーネス電線に対しても、焼却時にポリ塩化ビニルから腐食性のハロゲン系ガスが発生することから環境汚染の観点で問題化されつつある。

【0005】このような社会的動向から、ハロゲン系ガ

スが発生しないノンハロゲン難燃材料が注目されるようになってきている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ノンハロゲン難燃材料は金属水酸化物を混和しているため、ポリ塩化ビニルに比べて強靱性に劣り、耐磨耗性が低く、また、巻付等により白化し易い等の問題があり、ワイヤーハーネスの肥大化対策として要求されている細径、薄肉電線へ適用することが困難であるという不都合がある。

【0007】従って、本発明の目的は焼却時のハロゲン系ガスの発生を防ぐと同時に、耐磨耗性、及び耐白化性を向上させることができる難燃性電気絶縁組成物、及びそれを用いた絶縁電線を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点に鑑み、焼却時のハロゲン系ガスの発生を防ぐと同時に、耐磨耗性、及び耐白化性の向上を図るため、ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性されたポリオレフィン、及びスチレンユニットを有するコポリマより成る混合物に、その合計量100重量部に対して金属水酸化物を30～150重量部混和した難燃性電気絶縁組成物を提供するものである。

【0009】また、本発明の絶縁電線は、導体の外周に電気絶縁層が設けられた絶縁電線において、電気絶縁層をポリオレフィン、不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性されたポリオレフィン、及びスチレンユニットを有するコポリマより成る混合物に、その合計量100重量部に対して金属水酸化物30～150重量部混和した樹脂組成物より構成している。

【0010】上記ポリオレフィンとして、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等が挙げられるが、中でもポリプロピレンを適用することが最も好ましい。また、これらを2種以上併用することも可能である。

【0011】不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性したポリオレフィンとは、ポリオレフィン重合時、或いは重合後のポリオレフィンに不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体を反応させ、共重合、或いはグラフト変性させたものである。このポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン酢酸ビニルコポリマ、エチレンエチルアクリレートコポリマ、エチレンメチルアクリレート、エチレンプロピレンゴム、エチレンブテンコポリマ等を用いることができる。ポリオレフィンとポリアミドに対する混合比率は任意であるが、ポリオレフィンとポリアミドの総量に対して重量比で1～30が最も好ましい。

【0012】上記不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、上記不飽和カルボン酸の金属塩、アミド、エステル、無水物等が挙げられるが、中で

も無水マレイン酸を用いるのが最も好ましい。

【0013】上記スチレンユニットを有するコポリマとしては、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンコポリマ、スチレンブタジエンゴム、水添スチレンブタジエンゴム等が挙げられるが、中でもスチレンブタジエンゴム、水添スチレンブタジエンゴムが好ましい。ポリオレフィンと不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性したポリオレフィンに対する混合比率は任意であるが、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性したポリオレフィンの総量に対して重量比で1

〜10が最も好ましい。

【0014】上記金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、アルミン酸カルシウム等が挙げられるが、中でも難燃効果が最も高い水酸化マグネシウムが好ましい。また、このような難燃剤は、分散性、及びポリマとの親和性向上のために表面処理したものをを用いるのが一般的であり、特に、ビニル基又はメタクリロキシ基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたものが、耐磨耗性、及び耐白化性の向上に著しい効果を示す。

【0015】このようなシランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0016】シランカップリング剤の添加量は任意であるが、金属水酸化物に対して0.5〜3重量%の範囲で添加するのが好ましい。このシランカップリング剤の表面処理方法としては、コンパウンディング時に直接添加する方法と、金属水酸化物の表面に処理する方法の2通りがあるが、後者の方が効果的である。金属水酸化物に表面処理する場合には、シランカップリング剤をアルコール等の有機溶、或いは酢酸水等で希釈した後、金属水酸化物粉体に噴霧するか、或いは水スラリー中に添加して行うのが一般的である。このようにして表面処理した金属水酸化物は、他のもので表面処理したもの、例えば、脂肪酸やリン酸エステルで処理したものと併用されても良い。

【0017】この金属水酸化物の混和量を、ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性されたポリオレフィン、及びスチレンユニットを有するコ

ポリマの混合物の合計量100重量部に対して30〜150重量部とする理由は、混和量が限定値未満では目的とする難燃性を付与できず、限定値を越えた場合には耐磨耗性や耐寒性が著しく損なわれるからである。

【0018】また、本発明の難燃性電気絶縁組成物は、上記成分に加えて架橋剤、酸化防止剤、銅害防止剤、滑剤、顔料、核剤等を適宜添加しても良く、これらを添加した組成物を電子線照射等で架橋しても良い。

【0019】

【実施例】以下、本発明の難燃性電気絶縁組成物、及びそれを用いた絶縁電線を表1に基づいて詳細に説明する。

【0020】表1に示す配合の組成物を220℃に設定した30mm2軸混練機で混練し、この後、これを220℃に設定された40mm押出器を用いて芯線外径0.87mmの銅導体上に厚さ0.20mmで押出被覆して、実施例1から5と比較例1から5の合計9種類の試料を得た。また、押出被覆の際、銅導体上をガスバーナで130℃に予熱した。

【0021】次に、これらの試料に対し、引張特性、耐磨耗性、耐白化性、及び難燃性についての評価を行った。各評価方法は以下の通りである。

【0022】(1) 引張特性

導体を除いた管状試験片を用い、温度23℃、引張速度200mm/minで測定した。

(2) 耐磨耗性

日本自動車規格(JASO)-D608-87に準拠し、荷重510gのブレードを用いた往復法による磨耗試験をそれぞれ5回行い、導体が露出する回数を調べた。表1はその最小値を示す。

(3) 耐白化性

JASO-D608-87の耐熱試験1記載の巻付け方法に準拠し、常温で円筒外径12.5mm、及び3.0mmに3回巻付け、白化の有無を目視で観察して、白化なしのものを○とし、白化したものを×とした。

(4) 難燃性

JASO-D608-87に準拠し、試料300mmを水平に支持させ、ブンゼンバーナの還元炎を10秒間当てた後の残炎時間を測定した。残炎時間が30秒以内を合格、30秒を越えるものを不合格と判定した。

【0023】

【表1】

(配合単位は重量部)

例 項 目	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
成 分	ポリプロピレン <sup>1</sup>	85	80	88		80	80	100	90	95
	ポリプロピレン <sup>2</sup>				87	82				
	変性ポリエチレン <sup>3</sup>	12	17	10	8	12	15	15	10	
	スチレン系コポリマ <sup>4</sup>	3	3							
	スチレン系コポリマ <sup>5</sup>			4	5	6	5	5		5
	水酸化マグネシウム <sup>6</sup>	40	45	50		10	200	50	60	50
	水酸化マグネシウム <sup>7</sup>				50	50				
	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試 験	4,4'-チオビス(6-第374号 -4-チオチオラ-6)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	アセチレンブラック	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評 価	引張強さ (MPa)	38.5	37.6	38.9	38.7	38.4	55.1	14.7	35.4	40.4
	伸び (%)	580	550	560	530	550	670	50	650	600
	耐磨耗性 (回)	185	178	192	183	205	295	2	85	205
	耐白化性	○ <sup>8</sup>	○	○	○	○	○	×	×	×
試 験	難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	合格

- \*1 密度( $\rho$ )=0.90, メルトフローレイト (MFR, 230℃) =1.2g/10分, ホモポリマ  
 \*2  $\rho$ =0.90, MFR=0.8, ホモポリマ  
 \*3 無水マレイン酸0.5重量%, 直鎖状低密度ポリエチレンベース,  $\rho$ =0.92, MFR (190℃) =3  
 \*4 スチレンブタジエンゴム;  $\mu$ -ニトロ度 (ML, 100℃) =40, スチレン含量20wt%  
 \*5 水添スチレンブタジエンゴム;  $\rho$ =0.89, MFR16, スチレン含量10wt%  
 \*6 ビニルトリメトキシシラン1.0重量%処理, BET比表面積8m<sup>2</sup>/g  
 \*7 ビニルトリエトキシシラン1.0重量%処理, BET比表面積6m<sup>2</sup>/g  
 \*8 ○:白化なし, ×:白化

【0024】表1から判るように、実施例1から5の各試料は、耐磨耗性、及び耐白化性に優れ、且つ、引張特性、及び難燃性が良好になっている。これに対し、金属水酸化物の混和量が限定値から外れた比較例1、2では、それぞれ難燃性、或いは伸び、耐磨耗性が著しく低下している。また、不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性されたポリオレフィン、及びスチレンユニットを有するコポリマの両者を併用していない比較例3からは、何れも耐白化性が低下している。

#### \*【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の難燃性電気絶縁組成物、及びそれを用いた絶縁電線によると、ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、若しくはその誘導体で変性されたポリオレフィン、及びスチレンユニットを有するコポリマより成る混合物に、その合計量100重量部に対して金属水酸化物30～150重量部混和したため、焼却時のハロゲン系ガスの発生を防ぐと同時に、  
 \*30 耐磨耗性、及び耐白化性の向上を図ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

C08L 53/02  
H01B 7/02  
7/34

識別記号

LLY

庁内整理番号

7308-4J  
E 8936-5G  
B 7244-5G

F I

技術表示箇所